

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-025334

(43)Date of publication of application : 27.01.1998

(51)Int.Cl. C08G 59/40
C09J 7/00
C09J163/00

(21)Application number : 08-213986

(71)Applicant : SHINKO KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 09.07.1996

(72)Inventor : ONO TAKEO
NAKANISHI KAZUYOSHI
IMAI MASANORI
TAKAHASHI YOSHIKI

(54) LATENT CURABLE RESIN COMPOSITION AND LATENT CURABLE ADHESIVE SHEET FORMED THEREFROM**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition containing a specific epoxy resin, cyanoguanidine, a modified aliphatic polyamine and a borate ester compound as essential components, long in pot life, good in handleability, capable of being cured at low temperatures and capable of being cured into a B state cured product.

SOLUTION: This latent curable resin composition contains (A) a glycidyl ether epoxy resin and/or a glycidyl ester epoxy resin, (B) cyanoguanidine, (C) a modified aliphatic polyamine and (D) a borate ester compound as essential components. The components A, B, C and D are preferably compounded in amounts of 100 pts.wt., 3.5-20 pts.wt., 3.5-15 pts.wt. and 3-15 pts.wt., respectively. The composition can be cured in a B-stage state to form a latent curable adhesive sheet long in pot life and excellent in low temperature curability, adhesive strength, etc., thereby enabling outdoor works for large coils, transformers, etc., in summer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.07.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 11.01.2005

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-25334

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月27日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/40	N H X		C 0 8 G 59/40	N H X
C 0 9 J 7/00	J H L		C 0 9 J 7/00	J H L
163/00	J F L		163/00	J F L

審査請求 未請求 請求項の数3 書面 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平8-213986

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月9日

(71) 出願人 000190611

新興化学工業株式会社

福井県福井市二の宮2丁目7番1号

(72) 発明者 大野 武男

福井市二の宮2丁目7番1号 新興化学工業株式会社内

(72) 発明者 中西 一能

福井市二の宮2丁目7番1号 新興化学工業株式会社内

(72) 発明者 今井 正則

福井市二の宮2丁目7番1号 新興化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 澤 喜代治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 潜在性硬化型樹脂組成物及びこれを用いて形成した潜在性硬化型接着性シート

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 グリシジルエーテル系エポキシ樹脂及び／又はグリシジルエステル系エポキシ樹脂とホウ酸エステル化合物が溶剤に溶解しており、シアノグアニジンと変性脂肪族ポリアミンが溶剤に溶解していない混合、分散系の熱硬化型樹脂組成物とすることにより、ポットライフが長く、取扱性が良好で、しかも低温硬化が可能であるうえ、Bステージ化が容易であり、又、得られた接着性シートのベタツキが無く、更に、低温硬化が可能で有るにも拘わらず、比較的高温でも保存が可能で、大型のコイル及びトランス等の夏期における屋外作業を可能とする潜在性硬化型樹脂組成物及びこれを用いて形成した潜在性硬化型接着性シートを提供する。

【解決手段】 (A) グリシジルエーテル系エポキシ樹脂及び／又はグリシジルエステル系エポキシ樹脂、(B) シアノグアニジン、(C) 変性脂肪族ポリアミン及び(D) ホウ酸エステル化合物を必須成分とすることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) グリシジルエーテル系エポキシ樹脂及び／又はグリシジルエステル系エポキシ樹脂、

(B) シアノグアニジン、(C) 変性脂肪族ポリアミン及び (D) ホウ酸エステル化合物を必須成分とすることを特徴とする潜在性硬化型樹脂組成物。

【請求項 2】 (A) グリシジルエーテル系エポキシ樹脂及び／又はグリシジルエステル系エポキシ樹脂 100 重量部に対し、(B) シアノグアニジン 3.5～20 重量部、(C) 変性脂肪族ポリアミン 3.5～15 重量部及び (D) ホウ酸エステル化合物 3～15 重量部からなる請求項 1 に記載の潜在性硬化型樹脂組成物。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 に記載の潜在性硬化型樹脂組成物を B ステージ状態に硬化させてなることを特徴とする潜在性硬化型接着性シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する利用分野】 本発明は、電気・電子分野、特にコイルの外装固着やトランスの層間接着等の構造用接着剤として好適に用いられる潜在性硬化型樹脂組成物及びこれを用いて形成した接着性シートに関する。

【0002】

【従来の技術】 接着剤には、熱硬化性樹脂を用いるものと熱可塑性樹脂を用いるものがある。前記熱硬化性樹脂としてはエポキシ樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、アルキッド樹脂等が挙げられるのであり、又、嫌気性硬化型樹脂としてはシアノアクリレート樹脂等が挙げられる。

【0003】 一方、前記熱可塑性樹脂としては粘着型のゴム系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリサルファイド樹脂等を用いるものと、ホットメルト型のポリオレフィン系樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体等を用いるものとが挙げられる。

【0004】 そして、接着剤として、接着特性や電気特性等の観点から、最も信頼性の高いものとして熱硬化性樹脂が挙げられるのであり、しかもその代表的なものとしてエポキシ樹脂が挙げられる。

【0005】 ところで、電気・電子分野において、コイルの外装固着やトランスの層間接着等の絶縁接着には接着シートを使用することが一般的であり、この絶縁接着として液状の接着剤を使用すると、硬化の際に液ダレや厚さの不均一性が発生し、外観の悪化、更に絶縁不良等、所要の電気特性が得られないので、信頼性が乏しく、殆ど使用されていないのである。

【0006】 従来、エポキシ樹脂系の接着性シートは、その基本成分としてエポキシ樹脂と硬化剤であり、この

種のものは、通常、冷暗所で保管をされている。特に 90℃以下のような低温での硬化が可能なエポキシ樹脂系の接着性シートは 15℃以下での保管が必要であり、仮に 30℃以上の環境に放置した場合、1 週間程度で接着性シートとしての機能が失われる。

【0007】 しかしながら、大型のコイル及びトランス等の組立は屋外で行われることが多く、しかも夏期における施工現場での温度は 35℃を超えることも度々ある。また、屋外作業時には設置型の大型乾燥機を使用することが困難で簡易型熱風発生装置を使用している。このような場合の硬化温度は 90℃以下となることが一般的であるため低温での硬化が可能なエポキシ樹脂系の接着性シート（以下、低温硬化型接着性シートと称する。）が使用されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前述のように、夏期における施工現場での温度は 35℃を超えることが度々あり、また施工期間が 3～4 週間と長期間にわたるため、使用期間が過ぎた、つまり接着性シートとしての機能が失われた低温硬化型接着性シートによる接着不良等のトラブルが頻発している。

【0009】 ところで、エポキシ樹脂に、1 部のアミン付加物とシアノグアニジンの混合系硬化剤を配合したエポキシ樹脂系接着性組成物においては、使用期間の延長が可能であったが、希釈溶媒が使用できないことより硬化剤の分散が不十分となり、局所的な硬化が発生し易く、信頼性が乏しいものであった。

【0010】 このエポキシ樹脂系接着性組成物は、硬化剤であるアミン付加物が所定温度以上に達すると、アミン付加物が分解し、アミン基が生成する結果、一挙に硬化反応が進行するなどの理由により B ステージ化できないため、極端なベタつき及びバサつきが起き易いため施工作業性が至極悪く、又、硬化の際には極端な発熱反応を起こすため部材の歪みを伴い易く、品質の低下を齎したり、液状の接着剤の場合と同様に、その硬化後の外観は、液ダレなどによって悪く、商品価値のないものであった。

【0011】 又、1 部のカチオンラジカル重合系硬化剤を用いた低温硬化型接着性シートでは、作業面及び硬化後の外観には問題が無いが、接着強度や電気特性において大きな問題があり、実際化には至っていないのが現状である。

【0012】 本発明は、グリシジルエーテル系エポキシ樹脂及び／又はグリシジルエステル系エポキシ樹脂、シアノグアニジン、変性脂肪族ポリアミン及びホウ酸エステル化合物を必須成分とし、しかも前記のグリシジルエーテル系エポキシ樹脂及び／又はグリシジルエステル系エポキシ樹脂とホウ酸エステル化合物が溶媒に溶解しており、一方、前記のシアノグアニジンと変性脂肪族ポリアミンが溶媒に溶解していない混合、分散系の熱硬化型

樹脂組成物とすることにより、ポットライフが長く、取扱性が良好で、しかも低温硬化が可能であるうえ、Bステージ化が容易であり、又、得られた接着性シートのベタツキが無く、更に、低温硬化が可能で有るにも拘わらず、比較的高温でも保存が可能で、大型のコイル及びトランス等の夏期における屋外作業を可能とする潜在性硬化型樹脂組成物及びこれを用いて形成した潜在性硬化型接着性シートを提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明に係る潜在性硬化型樹脂組成物（以下、本発明物という。）は、前記目的を達成するために、（A）グリシジルエーテル系エポキシ樹脂及び／又はグリシジルエステル系エポキシ樹脂、（B）シアノグアニジン、（C）変性脂肪族ポリアミン及び（D）ホウ酸エステル化合物を必須成分とすることを特徴とするものである。

【0014】そして、本発明物においては、前記（A）～（D）成分においてその（A）と（D）が溶媒に溶解しており、一方、前記の（B）と（C）が溶媒に溶解していない混合、分散系の潜在性硬化型樹脂組成物であることを要する。つまり、本発明物においてはこのような性質の溶媒を用いることを要する。

【0015】又、本発明物において、脂環型エポキシ樹脂及びグリシジリアルミン系エポキシ樹脂は、以下に述べる理由より、使用できないのである。

【0016】即ち、脂環型エポキシ樹脂はその反応性が高く、ポットライフやシートライフが短く、比較的高温での保存性が悪く、従って、夏期における施工現場では接着性シートとしての機能が失われ、到底使用できないのである。

【0017】又、グリシジリアルミン系エポキシ樹脂はシアノグアニジンとの相互作用により、その反応性が高くなり、ポットライフやシートライフが短く、比較的高温での保存性が悪く、従って、この場合においても夏期における施工現場では接着性シートとしての機能が失われ、到底使用できないのである。

【0018】このように構成することによって、以下に述べる特長を有する。即ち、①ポットライフが長く、取扱性が良好で、しかも低温硬化が可能であるうえ、Bステージ化が容易である。

②得られた接着性シートはベタツキが極めて少なく、作業性の良い接着性シートの供給が可能になる。

③得られた接着性シートは35℃で4週間以上のポットライフを持ち、比較的高温でも保存が可能であり、しかも90℃以下での低温硬化が可能で、大型のコイル及びトランス等の夏期における屋外作業が可能となる。

④得られた接着性シートは硬化時に過剰な発熱反応が発生しないことより、歪みや内部応力の発生が極めて少ない。

【0019】以下、まず、本発明物について詳細に説明

する。本発明物で好適に用いられる（A）グリシジルエーテル系エポキシ樹脂及び／又はグリシジルエステル系エポキシ樹脂としては、以下のものが挙げられる。

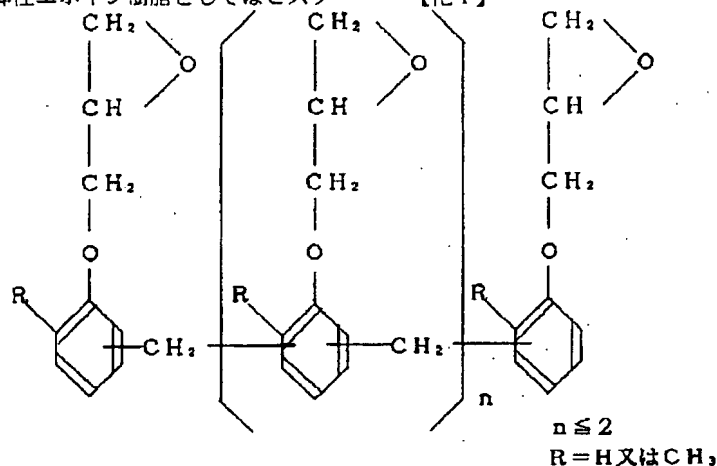
【0020】前記グリシジルエーテル系エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA系エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂又はビスフェノールF系エポキシ樹脂が挙げられる。

【0021】前記ビスフェノールA型エポキシ樹脂としては、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンとをアルカリの存在下で反応させて得られるものであれば特に限定されるものではない。

【0022】前記ビスフェノールA型エポキシ樹脂の市販品の例としては、例えばシェル化学社製のEpon 825、Epon 828、Epon 1001、Epon 1002、Epon 1004、Epon 1007又はEpon 1009、油化シェルエポキシ社製のエピコート815、エピコート827、エピコート828、エピコート834、エピコート1055、エピコート872-X-75、エピコート1001-B-80、エピコート1001-X-70、エピコート1001-X-75、エピコート1001、エピコート1002、エピコート1004、エピコート1007又はエピコート1009、旭化成社製のAER 334、AER 330、AER 331、AER 337、AER 661、AER 664、AER 667又はAER 669、旭電化社製のアデカレジンEP-4200、アデカレジンEP-4300、アデカレジンEP-4100、アデカレジンEP-4340、アデカレジンEP-5100、アデカレジンEP-5200、アデカレジンEP-5400、アデカレジンEP-5700又はアデカレジンEP-5900、住友化学社製のスミエポキシELA-115、スミエポキシELA-127、スミエポキシELA-128、スミエポキシELA-134、スミエポキシESA-011、スミエポキシESA-012、スミエポキシESA-014、スミエポキシESA-017又はスミエポキシESA-019、大日本インキ社製のエピクロン855、840、850、860、1050、エピクロン2050、エピクロン4050、エピクロン7050又はエピクロン9050、ダウ・ケミカル（日本）社製のDER 330、DER 331、DER 661、DER 662、DER 664、DER 667又はDER 669、大日本色材社製のプリエポーPEB-10、プリエポーPE-09、プリエポーPE-10、プリエポーPE-25、プリエポーPE-70、プリエポーPE-80、プリエポーPE-100、プリエポーPE-120又はプリエポーPE-150、東都化成社製のエポトートYD-115、エポトートYD-127、エポトートYD-128、エポトートYD-134、エポトートYD-011、エポトートYD-012、エポトートYD-014、エポトートYD-017又はエポトートYD-01

9、日本チバガイギー社製のアルルダイトGY-250、アルルダイトGY-261、アルルダイトGY-30、アルルダイト6071、アルルダイト6084、アルルダイト6097又はアルルダイト6099、三井石化エポキシ社製のエポミックR-130、エポミックR-139、エポミックR-140、エポミックR-144、エポミックR-301、エポミックR-302、エポミックR-304、エポミックR-307又はエポミックR-309等が挙げられる。

【0023】前記ビスフェノールA型エポキシ樹脂には 10
ビスフェノールA型弾性エポキシ樹脂も含まれるが、このビスフェノールA型弾性エポキシ樹脂としてはビスフ



【0026】前記フェノールノボラック型エポキシ樹脂の市販品の例としては、油化シェルエポキシ社製のエビコート157S65、大日本インキ社製のエビクロンN-800、ダウ化学社製のDEN438、油化シェル社製エビコート152、エビコート154、ダウ・ケミカル社製DEN-431、DEN-438、DEN-439、DEN-485、チバ・ガイギー社製アルルダイトEPN-1138、アルルダイトEPN-1139、ECN-1273、ECN-1299、DIC社製エビクロンN-730、N-738、N-740、エビクロンN-560、N-665、N-670、N-673、N-630、N-690、東都化成社製エポトートYDCN-701、YDCN-702、703、YDCN-704、住友化学社製スミエポキシESCEN-220L、ESCEN-220F、ESCEN-220NH、日本化薬EOCN-102又はEOCN-103等が挙げられる。

【0027】前記ビスフェノールF系エポキシ樹脂としては、ビスフェノールFとエピクロロヒドリンとを反応させて得られるものであり、フェノールノボラック型エポキシ樹脂の前記一般式化1の $n=0$ に相当するものである。

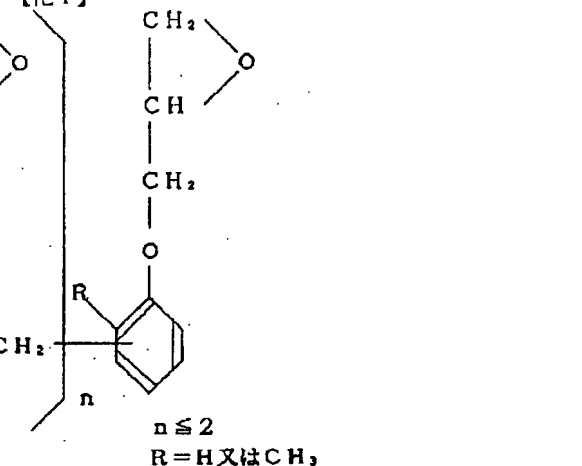
【0028】前記ビスフェノールF系エポキシ樹脂の市販品の例としては、例えば旭電化工業（商品名アデカレ 50

エノールA骨格を有し、且つ硬化物が弾性を有するエポキシ樹脂であり、その市販品の例としては、例えば新日本理化学社製のリカレジンBEO-60E、旭電化社製のアデカレジンEP4000、油化シェルエポキシ社製のエビコート871、東都化成社製のエポトートYD-171等が挙げられる。

【0024】前記ノボラック型エポキシ樹脂としては、ノボラック樹脂とエピクロロヒドリンとを反応させてグリシジルエーテル化させた樹脂をいい、下記一般式で示されるものである。

【0025】

【化1】



ジンEP4900)、油化シェルエポキシ社製（商品名エビコート807）又はDIC社製（商品名エビクロン）等が挙げられる。

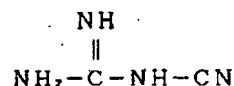
【0029】本発明で用いられるグリシジルエステル系エポキシ樹脂としては特に限定されるものではないが、具体的には、例えばフタル酸ジグリシジルエステル又はジグリシジル-P-オキシ安息香酸等が挙げられる。

【0030】前記(A)グリシジルエーテル系エポキシ樹脂及び/又はグリシジルエステル系エポキシ樹脂とは、複数種のを混合して用いても良く、又、ポットライフやシートライフ更に剪断接着力に悪影響を与えない範囲で、他のエポキシ樹脂、例えばウレタン変成エポキシ樹脂やニトリルゴム変成エポキシ樹脂等を混合しても良いのである。

【0031】又、本発明物で用いられる(B)シアノグアニジンとしては、下記構造式、

【0032】

【化2】



【0033】を有する化合物である。

【0034】前記(B)シアノグアニジンの市販品の例としては、例えばエイ・シー・アイ・ジャパン・リミテ 50

7
ッド社製のDICY CG シリーズであるCG-N A、CG、CG-325、CG-1200、CG-1400、DICYNEX-200、DICYNEX-325及びDICYNEX-1200等が挙げられる。

【0035】更に、本発明物で用いられる(C)変性脂肪族ポリアミンとしては、変性された脂肪族ポリアミンであれば特に限定されるものではなく、具体的には、例えばアミンアダクト(ポリアミンエポキシ樹脂アダクト)、ポリアミン-エチレンオキド、ポリアミン-ブ
10 ロピレンオキドアダクト、シアノエチル化ポリアミン又はケチミン(ケトイミン)などが挙げられる。

【0036】このようにアミン硬化剤を変性することによって、①ポットライフを長くしたり、②硬化速度を調節したり、③保存性を良好にしたり、④毒性や皮膚刺激を少なくしたり、することができるのである。

【0037】前記(C)変性脂肪族ポリアミンの市販品の例としては、例えば富士化成工業社製のフジキュアシリーズであるFXE-1000又はFXR-1030
20 等が挙げられる。

【0038】本発明物で用いられる(D)ホウ酸エステル化合物としては、ホウ酸のエステル化合物であってエポキシ樹脂の硬化剤として用いられるものであれば特に限定されるものではなく、具体的には、例えばビスフェノールFジグリシジルエーテル・フェノールノボラック樹脂・トリノルマルブチルボレート混合物が挙げられ
る。

【0039】前記(D)ホウ酸エステル化合物の市販品の例としては、例えば四国化成工業社製のキュアダクトL-61B等が挙げられる。

【0040】本発明物は、前記(A)～(D)を必須成分とするものであるが、所要のポットライフ、取扱性、低温硬化性、得られた接着性シートの作業性、電気特性、柔軟性、シートライフ、耐熱性、耐湿接着性、しかも割れやベタツキの減少等の観点から、(A)グリシジルエーテル系エポキシ樹脂及び/又はグリシジルエステル系エポキシ樹脂100重量部に対し、(B)シアノグアニジン3.5～20重量部、好ましくは5～15重量部、(C)変性脂肪族ポリアミン3.5～15重量部、好ましくは5～12.5重量部及び(D)ホウ酸エステル化合物3～15重量部、好ましくは3.5～12.5重量部の範囲とするのが望ましい。

【0041】本発明物には、所望により、有機溶媒が配合されるが、この有機溶媒としては、前記(A)～

(D)成分においてその(A)と(D)が溶媒に溶解しており、一方、前記の(B)と(C)を溶解しない溶媒であることが必要であり、この溶媒としては、例えばベンゼン、パラキシレン又はトルエン等が挙げられるのであり、これらは1種或いは2種以上を混合して用いることができる。

【0042】本発明物を前記溶媒に溶解ないし分散させるにあたり、その配合割合は特に限定されるものではなく、取扱性や塗膜形成性等を配慮して任意に選択、決定できるが、本発明物100重量部に対し、5～500重量部の範囲、特に50～300重量部の範囲である。

【0043】本発明に係る潜在性硬化型接着性シート(以下、本発明シートと略称する。)においては、前記目的を達成するために、本発明物の溶液を加熱してBステージ状態に硬化させてなることを特徴とする。

【0044】即ち、本発明シートにおいては、本発明物の溶液を離形性の支持体上に塗工し、これを加熱してBステージ状態に硬化させても良く、この場合、この塗工方法としては、特に限定されるものではないが、具体的には、例えばフローコート、ヘッドコート、ローラーブラシ、ナイフコート、ロールコート、スピンコート、パイプドクターノズル方式(PDN方式)、キスコート、アブリケート又はコーティング等が挙げられる。

【0045】又、本発明シートにおいては、基材に本発明物の溶液を含浸、吹き付け或いは塗工等によって当該
20 基材に本発明物を担持させ、これを加熱して、Bステージ状態に硬化しても良いのである。

【0046】ところで、前記の加熱、硬化条件としては、用いられる(A)～(D)成分の種類や比率によっても異なるが、一般に、温度100～150℃で30秒～20分間行うことによって、Bステージ状態の本発明シートが得られる。

【0047】本発明シートの厚さとしては用途によって大きく異なり特に限定されるものではないが、一般には5～1000μm、好ましくは20～600μmに形成される。

【0048】前記基材としては、多孔質のシート状のものが挙げられるが、特に有機質繊維或いは無機質繊維で形成された繊維基材、又は有機質繊維と無機質繊維の組み合わせにより混抄された繊維基材が好ましい。

【0049】この繊維基材の具体例としてはポリエステル繊維、アラミド繊維、炭素繊維、ガラス繊維等の織布あるいは不織布、更にこれらの繊維の組み合わせにより混抄された不織布又は織布等が挙げられる。

【0050】本発明シートを加熱して当該シートを完全に硬化させるにあたり、温度80～120℃で30～360分間の条件下で行われる。

【0051】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例に基づき詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0052】実施例1

ビスフェノールA型エポキシ樹脂として東都化成社製エポトートYD-011(エポキシ当量:450～500g/e q、軟化点60～74℃)及び油化シェルエポキシ社製エビコート828(エポキシ当量:180～20
50

0g/eq)をそれぞれ50重量部用い、これにトルエン186重量部を投入し、高速ディスパ(1,200~2,000rpm)で10~30分間攪拌することにより、前記ビスフェノールA型エポキシ樹脂を完全に溶解した。

【0053】この混合溶液に、シアノグアニジン(パシフィックアンカーケミカル社製ジシアンジアミド)10重量部と脂肪族ポリアミンである富士化成社製フジキュアーFXR-1030を7重量部及びホウ酸エステル化合物であるビスフェノールFジグリシジルエーテル・フェノールノボラック樹脂・トリノルマルーブチルポレート混合物(四国化成社製キュアダクトL-61B)7重量部を投入し、高速ディスパ(1,200~2,000rpm)で10~30分間攪拌し、本発明物の配合液(固形分40重量%)を得た。

【0054】実施例2

ビスフェノールA型エポキシ樹脂として東都化成社製エポトートYD-011(エポキシ当量:450~500g/eq、軟化点60~74℃)とフェノールノボラック型エポキシ樹脂としてチバガイギー社製アラルダイトEPN-1138(エポキシ当量:176~181g/eq)をそれぞれ50重量部用い、これに、トルエン186重量部を投入し、高速ディスパ(1,200~2,000rpm)で10~30分間攪拌することにより、前記ビスフェノールA型エポキシ樹脂とフェノールノボラック型エポキシ樹脂を完全に溶解した。

【0055】この混合溶液に、シアノグアニジン(パシフィックアンカーケミカル社製ジシアンジアミド)8重量部と脂肪族ポリアミンである富士化成社製フジキュア

ーFXR-1030を8重量部及びホウ酸エステル化合物であるビスフェノールFジグリシジルエーテル・フェノールノボラック樹脂・トリノルマルーブチルポレート混合物(四国化成社製キュアダクトL-61B)8重量部を投入し、高速ディスパ(1,200~2,000rpm)で10~30分間攪拌し、本発明物の配合液(固形分40重量%)を得た。

【0056】比較例1

実施例1において、シアノグアニジンを用いない以外は、実施例1と同様の方法で製造したものを用いた。

【0057】比較例2

実施例1において、変性脂肪族ポリアミンを用いない以外は、実施例1と同様の方法で製造したものを用いた。

【0058】比較例3

実施例1において、ホウ酸エステル化合物を用いない以外は、実施例1と同様の方法で製造したものを用いた。

【0059】比較例4

実施例1において、変性脂肪族ポリアミンを3重量部とする以外は、実施例1と同様の方法で製造したものを用いた。

【0060】比較例5

実施例1において、ホウ酸エステル化合物を3重量部とする以外は、実施例1と同様の方法で製造したものを用いた。

【0061】表1に実施例1~2及び比較例1~5の樹脂組成を示す。

【0062】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
(A)エポキシ樹脂	100	100	100	100	100	100	100
(B)シアノグアニジン	10	8	0	10	10	10	10
(C)変性脂肪族ポリアミン	7	8	7	0	7	3	7
(D)ホウ酸エステル化合物	7	8	7	7	0	7	3
(E)トルエン	186	186	186	186	186	186	186

【0063】日本バイリーン社製ポリエステル不織布OL-140N(厚さ0.1mm、秤量50g/m²)を用い、この不織布に各実施例及び各比較例のものを含浸し、温度100~130℃で10分間乾燥して、表2に示すBステージ状態の接着性シートを得た。

【0064】先行技術として市販品であるアミン付加物とシアノグアニジン混合硬化系接着シアノグアニジン2種類及びカチオンラジカル重合系接着性シート1種を、

前記各実施例及び各比較例と共に評価した。

【0065】表2に実施例1・2及び比較例1~5更に先行技術品3種の厚さ、秤量、35℃にて4週間保持した後の接着力(シートライフ)を示す。その結果を表2に示す。

【0066】

【表2】

	厚 さ (mm)	秤 量 (g/m ²)	35℃で4週間後の剪断接着力 硬化条件: 85℃で6時間 (kg/cm ²)
実施例1	0.23	240	160
実施例2	0.23	240	155
比較例1	0.21	205	35
比較例2	0.22	210	42
比較例3	0.22	210	0
比較例4	0.23	220	85
比較例5	0.23	220	55
アミノ酸・シアノアクリレート系①	0.35	440	135
アミノ酸・シアノアクリレート系②	0.30	400	115
カチオンラジカル重合系	0.20	180	110

【0067】表2において、剪断接着力は厚さ1.6mm、幅10mm、長さ100mmのSPCC鋼板を2枚用い、これらが互いに対抗する方向に、しかもその互いの積層板の一端部10mm間に10mm角の前記各接着性シートを挟んで積層し、更に、その積層した試料の積層部に2kg/cm²の荷重をかけた状態で熱風乾燥機により硬化させた。

【0068】得られた長尺状の試料において、上側のSPCC鋼板の下側端部に10mm角のSPCC鋼板を、また、下側のSPCC鋼板の上側端部に10mm角のSPCC鋼板を、それぞれシアノアクリレート系樹脂で接着し、長尺状の試料の両端部に段部を形成した。

【0069】即ち、前記の各実施例及び各比較例の接着

性シート(10mm角)で2枚のSPCC鋼板が、長尺でかつ直線状になるように、その端部(10mm角)を接着し、この積層・接着部と反対側の端部に10mm角のSPCC鋼板を接着し、長尺状の試料の両端部に段部を形成した。

【0070】次いで、前記長尺状における試料の両端段部をそれぞれチャックで固定し垂直に5mm/分で前記積層・接着部が破断するまで下方に引っ張った。

【0071】表3に実施例1・2及び比較例1～5更に先行技術品3種の硬化条件別の剪断接着力を示す。

【0072】

【表3】

	硬化条件別の剪断接着力 (kg/cm ²)		
	80℃で6時間	85℃で6時間	90℃で6時間
実施例1	170	173	180
実施例2	160	163	170
比較例1	15	24	64
比較例2	20	15	18
比較例3	170	165	185
比較例4	65	65	58
比較例5	165	170	180
アミノ酸・シアノアクリレート系①	150	155	180
アミノ酸・シアノアクリレート系②	145	150	170
カチオンラジカル重合系	100	125	160

【0073】表4に23℃雰囲気において、幅20mm、長さ200mmの実施例1・2及び比較例1～5更に先行技術品3種の各接着性シートの取扱性の確認として、各接着性シートにおいてその長さ方向の中央で90度に折り曲げたときの状態を示す。

【0074】表4に実施例1・2及び比較例1～5更に

先行技術品3種を用い、幅20mm、長さ200mmの各接着性シートを垂直につり下げた状態にて、温度120℃、保持時間30分の条件で硬化させたときの外観を確認した結果を示す。

【0075】

【表4】

	90度折り曲げ 試験後の外観 (23℃雰囲気中)	つり下げ硬化試験後 の外観 (硬化条件:120℃で30分)
実施例1	良好	良好
実施例2	良好	良好
比較例1	良好	液ダレあり
比較例2	良好	液ダレあり
比較例3	良好	良好
比較例4	良好	液ダレあり
比較例5	良好	良好
アミン触媒・シアノゲン触媒-①	良好	液ダレあり
アミン触媒・シアノゲン触媒-②	樹脂剥離	液ダレあり
カチオンラジカル重合系	良好	良好

【0076】表5に示す溶媒を用いた以外は、実施例1と同様にして硬化型樹脂組成物を得た。

【0077】

【表5】

溶媒	メタノール	エタノール	ブタノール	アセトン	MEK	NIBK	トリエン	p-キシレン	キシレン	ベンゼン
30℃ で 24hrs	×	×	×	×	×	×	○	○	○	○
30℃ で 48hrs	×	×	×	×	×	×	○	○	×	○
30℃ で 1ヶ月	×	×	×	×	×	×	○	○	×	○
30℃ で 3ヶ月	×	×	×	×	×	×	○	○	×	○
30℃ で 6ヶ月	×	×	×	×	×	×	○	○	×	○

【0078】表5において、得られた硬化型樹脂組成物を表5に示す温度条件下に放置したとき、表5に示す期間経過後の粘度変化が、初期値の1.3倍までの溶媒を○とし、初期値の1.3倍以上の溶媒を×とした。その結果を表5に示す。

【0079】表5に示す結果より、極性がなく、(A)グリシジルエーテル系エポキシ樹脂及び／又はグリシジルエステル系エポキシ樹脂と(D)ホウ酸エステル化合物が溶媒に溶解しており、一方、(B)シアノゲン触媒

ンと(C)変性脂肪族ポリアミンが溶媒に溶解していない混合、分散系のものがポットライフが長いことが認められる。即ち、本発明物においてはこのような性質の溶媒を用いることが必要であると認められる。

【0080】表6に示す溶媒を用い、(D)成分つまりホウ酸エステル化合物、を配合していない以外は、実施例1と同様にして硬化型樹脂組成物を得た。

【0081】

【表6】

溶媒	メタノール	エタノール	ブタノール	アセトン	MEK	MIBK	トルエン	P-キシレン	キシレン	ベンゼン
30℃ で 24hrs	×	×	×	×	×	×	○	○	×	○
30℃ で 48hrs	×	×	×	×	×	×	○	○	×	○
30℃ で 72hrs	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×

【0082】表6において、得られた硬化型樹脂組成物を表6に示す温度条件下に放置したとき、表6に示す期間経過後の粘度変化が、初期値の1.3倍までの溶媒を○とし、初期値の1.3倍以上の溶媒を×とした。その結果を表6に示す。

【0083】表5及び表6に示す結果より、(D) ホウ酸エステル化合物を配合しないとポットライフが著しく短くなることが認められる。即ち、本発明物において、

(D) ホウ酸エステル化合物は、活性なアミン基をホウ酸でブロック化し、しかもこのホウ酸エステル化合物は比較的高温でも一挙に分解することがなく、徐々に分解する結果、夏期など比較的温度が高い条件下での安定性を著しく向上するものと解される。

【0084】以上の結果より、本発明物はポットライフが長く、取扱性が良好で、しかも低温硬化が可能であるうえ、Bステージ化が容易であることが認められた。

【0085】又、各実施例のものは、各比較例及び各先行技術品3種類と比べて、シートライフが長く、低温硬化性、接着強度及び取扱性が良好であり、しかも硬化後の外観においても優れることが認められた。

【0086】更に、各実施例の接着性シートはベタツキが極めて少なく、実装試験の結果、作業性が良好で、しかも35℃で4週間以上のシートライフを持ち、比較的高温でも保存が可能であり、また90℃以下での低温硬化が可能で、大型のコイル及びトランス等の夏期における屋外作業が可能であることが認められた。

【0087】加えて、この実装試験の際、各実施例の接着性シートは硬化時に過剰な発熱反応が発生しないことより、歪みや内部応力の発生が極めて少なく、変形しないことが認められた。

【0088】ところで、本発明物は、ポットライフが長く、しかも希釈溶媒を多量に使用できるため、固形粉末状硬化剤の良好な分散が可能となる。

【0089】一方、従来技術品であるアミン付加物とシアノグアニジン混合系においては、3本ロール等により練り込み型の分散を行っている。このため、硬化剤の分

散が不均一となっており、接着部材においては過剰な硬化発熱による歪み及び局部硬化による接着バラツキを発生している。

【0090】ところが、本発明物においては、固形粉末状の硬化剤の均一な分散が可能であるためこのような問題が発生しないのである。

【0091】また、本発明品は、Bステージ化が容易であるため、従来技術品であるアミン付加物とシアノグアニジン混合系のような乾燥状態の接着シートにおいて頻繁に発生する硬化時の液ダレ及び作業性の悪さ(極端なベタつき及び樹脂剥離)及び急激な硬化発熱による接着部材の歪み等の問題を解決できるのである。

【0092】

【発明の効果】本発明に係る潜在性硬化型樹脂組成物は、(A) グリシジルエーテル系エポキシ樹脂及び/又はグリシジルエステル系エポキシ樹脂、(B) シアノグアニジン、(C) 変性脂肪族ポリアミン及び(D) ホウ酸エステル化合物を必須成分としているから、ポットライフが長く、取扱性が良好で、しかも低温硬化が可能であるうえ、Bステージ化が容易である効果を有するのである。

【0093】本発明に係る潜在性硬化型接着性シートは、シートライフが長く、低温硬化性、接着強度及び取扱性が良好であり、しかも硬化後の外観においても優れる効果を有するのである。

【0094】又、本発明に係る潜在性硬化型接着性シートは、ベタツキが極めて少なく、作業性が良好で、しかも比較的高温でも保存が可能であり、また低温硬化が可能で、大型のコイル及びトランス等の夏期における屋外作業が可能であるなどの効果を有するのである。

【0095】更に、本発明に係る潜在性硬化型接着性シートは、硬化時に過剰な発熱反応が発生しないので、実装試験の際、歪みや内部応力の発生が極めて少なく、従って、変形がなく、信頼性が著しく高いなどの効果を有するのである。

フロントページの続き

(72)発明者 高橋 芳樹
福井市二の宮 2 丁目 7 番 1 号 新興化学工
業株式会社内